

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 33/158, C04B 30/00, B01J 21/08, C08K 3/36, C08L 21/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/06617 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 1995 (09.03.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02822 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 1994 (25.08.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 29 294.1 31. August 1993 (31.08.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIEGLER, Bernd [DE/DE]; Eilerstadter Strasse 22, D-67071 Ludwigshafen (DE). MRONGA, Norbert [DE/DE]; Ringstrasse 2, D-69221 Dossenheim (DE). TEICH, Friedhelm [DE/DE]; Rosen- strasse 71, D-68229 Mannheim (DE). HERRMANN, Günter [DE/DE]; Häusserstrasse 51, D-69115 Heidelberg (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, GE, HU, JP, KG, KR, KZ, LV, MD, NO, NZ, PL, RU, SK, TJ, UA, US, UZ, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
(54) Title: HYDROPHOBIC SILICIC ACID AEROGELS (54) Bezeichnung: HYDROPHOBE KIESELSÄUREAEROGELE (57) Abstract <p>Hydrophobic silicic acid aerogels are obtained by reacting a solution of water glass with an acid at a pH value from 7,5 to 11, by substantially freeing the thus obtained silicic acid hydrogel from ionic components by washing it with water or diluted aqueous solutions of inorganic bases, the pH value of the hydrogel being maintained in the 7,5 to 11 range, by expelling the aqueous phase contained in the hydrogel with an alcohol and by supercritically drying the thus obtained alcohol gel.</p> (57) Zusammenfassung <p>Hydrophobe Kieselensäureaerogele, erhältlich durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselensäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wässrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wässrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkagels.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Hydrophobe Kieselsäureaerogele

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue hydrophobe Kieselsäureaerogele, erhältlich durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen
- 10 Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels.
- 15 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Aerogele und ihre Verwendung als thermisches Isoliermaterial, als Trägermaterial für Katalysatoren und als Zusatzstoff in Kautschuk.
- 20 Kieselsäureaerogele eignen sich aufgrund ihrer nur geringen Wärmeleitfähigkeit hervorragend als thermisches Isoliermaterial. Bekanntermaßen sind sie z.B. durch Ausfällen von Kieselsäure aus Wasserglas mit einer Säure, Auswaschen der ionischen Bestandteile aus dem gebildeten Hydrogel, Verdrängung des Wassers durch eine
- 25 leichtersiedende, wasserlösliche organische Flüssigkeit, vor allem einen Alkohol wie Methanol, Erhitzen des so entstandenen, den Alkohol enthaltenden "Alkogels" unter überkritischem Druck auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur der organischen Flüssigkeit und Entfernung der Flüssigkeit durch
- 30 Entspannungsverdampfung bei der überkritischen Temperatur zugänglich. Gewünschtenfalls kann die wasserlösliche Flüssigkeit vor dieser überkritischen Trocknung durch eine wasserunlösliche organische Flüssigkeit oder auch flüssiges Kohlendioxid ausgetauscht werden (US-A-2 093 454, DE-A-34 29 671).
- 35 Das bei diesem Trocknungsprozeß entstandene großvolumige und großporige Kieselsäureaerogel kann durch Mahlen in Pulverform überführt werden. Eine spezielle Methode zur Herstellung kleiner Aerogelteilchen besteht nach der DE-A-21 03 342 darin, Wasserglas
- 40 und Säure aus einer Mischdüse zu versprühen, wobei man tropfenförmige Teilchen erhält.
- Die nach den bekannten Verfahren hergestellten Aerogele müssen noch einer hydrophobierenden Nachbehandlung unterzogen werden,
- 45 da sie sonst durch eine rasch einsetzende Wasseraufnahme eine drastische Verschlechterung ihrer Isolationseigenschaften zeigen.

2

Üblicherweise werden für diesen Zweck siliciumorganische Verbindungen, Silane und Chlorsilane eingesetzt, mit denen das getrocknete Gel in der Gasphase behandelt wird oder die auch bereits bei der Fällung oder der überkritischen Trocknung anwesend sein können. Diese Hydrophobierungsmittel sind jedoch kostspielig, und bei Verwendung von Chlorsilanen muß der entstehende Chlorwasserstoff entfernt und neutralisiert werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, hydrophobe Kiesel-säureaerogele bereitzustellen, die sich in einfacher und wirtschaftlicher Weise herstellen lassen.

Demgemäß wurden hydrophobe Kieselsäureaerogele gefunden, welche durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels erhältlich sind.

Außerdem wurde das hierdurch definierte Verfahren zur Herstellung dieser Aerogele gefunden.

25

Nicht zuletzt wurde die Verwendung dieser Aerogele als thermisches Isoliermaterial, als Trägermaterial für Katalysatoren sowie als Zusatzstoff für Kautschuk gefunden.

Die als Ausgangsstoffe für die Kieselsäureaerogele dienenden Hydrogele können vorteilhaft aus Alkalimetall-Wasserglas, insbesondere Natronwasserglas, hergestellt werden. Dabei wird eine üblicherweise 10 bis 30, vorzugsweise 12 bis 20 gew.-%ige Wasserglaslösung mit einer verdünnten Säure, insbesondere einer Mineralsäure, vorzugsweise Schwefelsäure, homogen so vermischt, daß sich im Mischprodukt ein pH-Wert von in der Regel 7,5 bis 11, bevorzugt 8 bis 11, besonders bevorzugt 8,5 bis 10, ganz besonders bevorzugt 8,5 bis 9,5 einstellt. Besonders günstig wird hierfür, wie in der DE-A-21 03 243 beschrieben, eine Mischdüse verwendet, aus der das Sol versprüht wird und während der Flugphase in der Luft zu Hydrogeltröpfchen erstarrt.

Selbstverständlich ist es z.B. auch möglich, Hydrogelformkörper herzustellen, indem man Wasserglas und Säure in einer geeigneten Form zusammengibt und anschließend die Gelierung erfolgen läßt.

45

3

Weiterhin können die Hydrogele auch, wie in der DE-A-39 14 850 beschrieben, pigmenthaltig sein, wobei insbesondere solche Pigmente geeignet sind, die Infrarotstrahlung der Wellenlänge 3 bis 10 μm streuen, absorbieren oder reflektieren.

5

Vorzugsweise wird das entstandene Gel dann mit Wasser salzfrei gewaschen, wobei sich der pH-Wert des Hydrogels kaum verändert und nahezu dem im Mischprodukt eingestellten Wert entspricht. Dem Waschwasser können jedoch auch anorganische Basen wie Natronlauge oder Ammoniak zugesetzt werden. Hierbei ist darauf zu achten, daß das Hydrogel auch nach der Waschung einen pH-Wert in dem oben genannten Bereich von 7,5 bis 11, bevorzugt 8,5 bis 10, besonders bevorzugt 9 bis 10, aufweist. Säurezusätze zum Waschwasser sind daher in der Regel nicht geeignet.

15

Zweckmäßigerweise wird die Waschung so lange vorgenommen, bis die Leitfähigkeit des abfließenden Waschwassers etwa 20 bis 300, vorzugsweise 50 bis 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist. Das entspricht einem Alkali-metall-(Natrium-)Gehalt des Hydrogels von in der Regel 0,1 bis 20 1,7, bevorzugt 0,4 bis 1,3 Gew.-%, ermittelt an einer bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrockneten Probe.

Die im Hydrogel enthaltene wäßrige Phase wird durch einen Alkohol nahezu vollständig, d.h. bis auf einen Wassergehalt der abflie- 25 ßenden organischen Phase von in der Regel <0,2, vorzugsweise <0,1 Vol.-%, verdrängt. Vorteilhaft geschieht dieser Flüssigkeitsaustausch in einer Durchflußapparatur. Möglich ist auch der Austausch unter Druck. Üblicherweise wird der Austausch bei Raumtemperatur vorgenommen, man kann das Gemisch aus Hydrogel und 30 Alkohol jedoch auch auf bis zu 50°C erhitzen.

Als Alkohole eignen sich für den Wasseraustausch C_1 - C_5 -Alkohole, insbesondere C_3 - C_5 -Alkohole, wobei diejenigen Alkohole bevorzugt sind, die nicht zu Aldehyden oxidiert werden können, also sekun- 35 däre und tertiäre Alkohole. Außerdem sollten die Alkohole günstige kritische Daten für die Trocknung aufweisen. Insbesondere seien zum Beispiel Isobutanol, tert.-Butanol, sek.-Pentanol und tert.-Pentanol und vor allem Isopropanol genannt. Neben den einwertigen Alkoholen sind auch mehrwertige Alkohole wie Ethylen- 40 glykol und Glycerin zu nennen.

Die anschließende überkritische Trocknung kann wie üblich vorgenommen werden, indem man das Alkogel zusammen mit überschüssigem Alkohol in einem Druckbehälter auf für den jeweiligen Alkohol 45 überkritische Bedingungen (d.h. z.B. bei Isopropanol auf eine Temperatur von etwa 240 bis 280°C und einen Druck von etwa 55 bis 90 bar) bringt, d.h. man erhitzt den Druckbehälter unter Begren-

4

zung des Drucks auf eine überkritische Temperatur. Der Alkohol wird dann durch Entspannen, vorzugsweise isothermes Entspannen, bevorzugt allmählich durch schwaches Öffnen des Druckventils entfernt.

5

Die erfindungsgemäßen Kieselsäureaerogeale zeichnen sich durch vorteilhafte Eigenschaften aus. Insbesondere zeigen sie neben guten Wärmeisolationseigenschaften nur sehr geringe Neigung zur Wasseraufnahme.

10

Sie können mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einfacher Weise hergestellt werden, wobei auf den Einsatz kostspieliger Hydrophobierungsreagentien verzichtet werden kann.

15 Sie eignen sich daher besonders vorteilhaft für die Wärmeisolierung, wobei sie sowohl als alleiniger Dämmstoff als auch als Basismaterial für wärmedämmende Verbundmaterialien eingesetzt werden können, und als Trägermaterial z.B. für Katalysatoren.

20 Sie können sowohl als Granulat (übliche Teilchengrößen von 1 bis 8 mm) als auch nach vorheriger Mahlung als Pulver (Teilchengrößen < 1 mm) eingesetzt werden.

Insbesondere, wenn sie als Pulver vorliegen, eignen sich die
25 erfindungsgemäßen Kieselsäureaerogeale vorteilhaft als Ersatzstoff für pyrogene oder hochdisperse Kieselsäuren, die in aufwendiger Weise durch Zersetzung von Tetrachlorsilan in einer Knallgasflamme hergestellt werden. Als geeignete Einsatzgebiete seien z.B. Kunststoffe, insbesondere auch natürliche und künstliche

30 Kautschuke (z.B. für Autoreifen), Klebstoffe, Farben, Lacke, Pharmazie, Kosmetik, Papier-, Textil-, Mineralöl- und Faserindustrie sowie Glas-, Pyro- und Gießereitechnik genannt, wo die Aerogeale vielfältige Wirkung als Dispergiermittel, Verstärker, Rieselhilfe, Schwebemittel, Füllmittel, Entschäumer und/oder

35 Absorber zeigen. Handelt es sich um wäßrige Anwendungszwecke, können die Aerogeale nach einer thermischen Nachbehandlung zur Hydrophilierung selbstverständlich auch für diese Zwecke verwendet werden und stehen damit auch hier als günstiger Einsatzstoff zur Verfügung.

40

A) Herstellung und Prüfung eines hydrophoben Kieselsäureaerogels

Beispiel 1

45 In einer Mischdüse, wie sie in der DE-A-21 03 243 beschrieben ist, wurden bei 20°C und 2,5 bar 45,7 l/h 13 gew.-%ige Wasserglaslösung (hergestellt durch Verdünnen einer technischen Wasser-

5

glaslösung mit 27 Gew.-% SiO_2 und 8 Gew.-% Na_2O mit Wasser) und 6 l/h 23 gew.-%ige Schwefelsäure zusammengeführt. Das durch fortschreitende Neutralisation der Wasserglaslösung in der Mischkammer gebildete unbeständige Hydrosol hatte einen pH-Wert von 5 $8,1 \pm 0,1$ und wurde nach einer Verweilzeit von 0,1 s durch das Düsenmundstück (2 mm Durchmesser) versprüht. Der Flüssigkeitsstrahl zerfiel während des Flugs durch die Luft in einzelne Tropfen, die vor dem Auftreffen im Wasserbecken zu transparenten, mechanisch stabilen Hydrogelkugeln erstarrten.

10

Das Hydrogel wurde solange mit entsalztem Wasser gewaschen, bis die abfließende Waschflüssigkeit eine elektrische Leitfähigkeit von $\leq 110 \mu\text{S}/\text{cm}$ und einen pH-Wert von $9,8 \pm 0,1$ aufwies. Der Natriumgehalt einer bei 80°C im Wasserstrahlvakuum getrockneten

15 Probe des Hydrogels betrug 1,1 Gew.-%.

Dann wurde das im Hydrogel enthaltene Wasser durch Isopropanol ausgetauscht. Dazu wurden 2000 g Hydrogel in einen 5 l-Behälter gegeben, der vollständig mit Isopropanol gefüllt wurde. Bei 25°C

20 wurde solange Isopropanol durch den Behälter gepumpt, bis der Wassergehalt des abfließenden Isopropanols $< 0,1 \text{ Vol.-%}$ betrug. Dazu wurden insgesamt 8 l Isopropanol benötigt.25 Zur überkritischen Trocknung wurde das erhaltene Alkogel zusammen mit 10 l Isopropanol in einen Druckbehälter von 20 l Volumen gegeben und innerhalb von 5 h auf 270°C erhitzt, wobei der Druck auf 90 bar begrenzt wurde. Danach wurde innerhalb von 60 min isotherm entspannt.30 Das abgekühlte Produkt wurde entnommen und ca. 2 h bei 200 mbar und 80°C nachgetrocknet.

35 Das erhaltene Kieselsäureaerogel lag in Form eines Granulats mit einer Teilchengrößenverteilung von 1 bis 8 mm vor. Zur Hälfte wurde es durch 5stündiges Mahlen mit Glaskugeln in ein Pulver überführt.

40 Die charakteristischen Daten Schüttdichte ρ [kg/m^3] (angelehnt an ISO 3944), spezifische Oberfläche [m^2/g] nach BET, Wärmeleitfähigkeit λ_{10} [$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$] nach DIN 52 616 und Wasseraufnahme [Gew.-%] nach 30 d Lagerung im Exsikkator bei 25°C und einer relativen Feuchte von 95 % sind in Tabelle 1 für das Granulat und das Pulver zusammengestellt.

45

6

Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich wurde analog Beispiel 1 der DE-A-39 14 850 ein Kieselsäureaerogel hergestellt, bei dem die Hydrogelbildung bei 5 einem pH-Wert von $7,1 \pm 0,1$ erfolgte.

Die charakteristischen Daten dieses Aerogels sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

10 Tabelle 1

	ρ [kg/m ³]	spez. Oberfläche [m ² /g]	λ_{10} [W/m·K]	Wasseraufnahme [Gew.-%]
Granulat	110	365	0,023	1,6
15 Pulver	110	380	0,028	1,4
Vergleich	140	436	0,024	38,6

B) Anwendung in Naturkautschuk

20

Beispiel 2

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Kieselsäureaerogel wurde nach vorheriger Mahlung (mittlere Teilchengröße 60 µm, Teilchengrößen-
25 verteilung von 1 bis 400 µm) auf einem Zweiwalzenstuhl bei 60°C in Naturkautschuk eingearbeitet.

Die Mischung hatte folgende Zusammensetzung:

- 30 100 Gew.-Teile Naturkautschuk (Ribbed Smoked Sheets Qualität 1 von Weber + Schaer, Hamburg)
- 1,5 Gew.-Teile Polyethylenglykol (Pluriol® E 9000, BASF)
- 2 Gew.-Teile PE-Lichtschutzwachs (Antilux® 500, Rheinchemie)
- 2 Gew.-Teile Phenol-Alterungsschutz (Vulkanox® BKF, Bayer)
- 35 5 Gew.-Teile Zinkoxid als Aktivator
- 1,5 Gew.-Teile Stearinsäure als Aktivator
- 2,5 Gew.-Teile Schwefel (5 % geccoatet; Struktol® SU 95, Schill + Sailacher)
- 1,25 Gew.-Teile Beschleuniger Mercaptobenzothiazol
- 40 (Vulkacit® DM/C, Bayer)
- 0,5 Gew.-Teile Beschleuniger Diphenylguanidin (Vulkacit D)
- 30 Gew.-Teile Aerogelpulver

Die charakteristischen Daten der Mischung Reaktionszeit Vulka-
45 metrie [min] nach DIN 53 529, Temperatur nach Verarbeitung [°C] sowie Reißfestigkeit [N/mm²] nach DIN 53 504, Shore Härte A nach

7

DIN 53 505 und Viskosität [Mooney Units, MU] nach DIN 53 523 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

5

Analog Beispiel 2 wurde eine Kautschukmischung unter Verwendung von herkömmlicher pyrogener Kieselsäure der BET-Oberfläche 200 m²/g hergestellt.

10 Die charakteristischen Daten dieser Mischung sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

15

	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 2
Reaktionszeit [min]	17,4	42,8
Temperatur nach Verarbeitung [°C]	80	> 100
20 Reißfestigkeit [N/mm ²]	20,3	15,0
Shore Härte A [...]	57,4	59,7
Viskosität [MU]	89,9	76,1

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Hydrophobe Kieselsäureaerogele, erhältlich durch Umsetzung
5 einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert
von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kiesel-
säurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit
Wasser oder verdünnten wäßrigen Lösungen anorganischer Basen,
10 wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11
gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen
wäßrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende über-
kritische Trocknung des erhaltenen Alkogels.
2. Kieselsäureaerogele nach Anspruch 1, bei denen als Alkohol
15 C₁-C₅-Alkohole verwendet werden.
3. Kieselsäureaerogele nach Anspruch 1 oder 2, bei denen als
Alkohol nicht zu Aldehyden oxidierbare Alkohole verwendet
werden.
- 20 4. Kieselsäureaerogele nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen
als Alkohol Isopropanol verwendet wird.
5. Verfahren zur Herstellung von hydrophoben Kieselsäure-
25 aerogelen, dadurch gekennzeichnet, daß man es gemäß den
in Anspruch 1 definierten Verfahrensschritten vornimmt.
6. Verwendung von Kieselsäureaerogelen gemäß den Ansprüchen 1
bis 4 als thermisches Isoliermaterial.
- 30 7. Verwendung von Kieselsäureaerogelen gemäß den Ansprüchen 1
bis 4 als Trägermaterial für Katalysatoren.
8. Verwendung von Kieselsäureaerogelen gemäß den Ansprüchen 1
35 bis 4 in Kautschuk.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/02822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B33/158 C04B30/00 B01J21/08 C08K3/36 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 123 399 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 8 September 1972 see example 1	1
Y	& DE,A,21 03 243 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) cited in the application	1
Y	US,A,2 249 767 (S.S. KISTLER) 22 July 1941 see page 2, right column; example	1
A		2
A	EP,A,0 396 076 (BASF AG) 7 November 1990 see example 1	
A	& DE,A,39 14 850 (BASF AG) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1994

Date of mailing of the international search report

10. 01. 95.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brebion, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/02822

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2123399	08-09-72	DE-A- 2103243 GB-A- 1368711 NL-A- 7200906 US-A- 3872217	03-08-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
DE-A-2103243	03-08-72	FR-A, B 2123399 GB-A- 1368711 NL-A- 7200906 US-A- 3872217	08-09-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
US-A-2249767		NONE	
EP-A-0396076	07-11-90	DE-A- 3914850 JP-A- 2304299 US-A- 5122291	08-11-90 18-12-90 16-06-92
DE-A-3914850	08-11-90	EP-A, B 0396076 JP-A- 2304299 US-A- 5122291	07-11-90 18-12-90 16-06-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02822

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C01B33/158 C04B30/00 B01J21/08 C08K3/36 C08L21/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR,A,2 123 399 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) 8. September 1972 siehe Beispiel 1	1
Y	& DE,A,21 03 243 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) in der Anmeldung erwähnt	1
Y	US,A,2 249 767 (S.S. KISTLER) 22. Juli 1941 siehe Seite 2, rechte Spalte; Beispiel	1
A	-----	2
A	EP,A,0 396 076 (BASF AG) 7. November 1990 siehe Beispiel 1	
A	& DE,A,39 14 850 (BASF AG) in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Dezember 1994

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

10. 01. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brebion, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02822

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2123399	08-09-72	DE-A- 2103243 GB-A- 1368711 NL-A- 7200906 US-A- 3872217	03-08-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
DE-A-2103243	03-08-72	FR-A, B 2123399 GB-A- 1368711 NL-A- 7200906 US-A- 3872217	08-09-72 02-10-74 27-07-72 18-03-75
US-A-2249767		KEINE	
EP-A-0396076	07-11-90	DE-A- 3914850 JP-A- 2304299 US-A- 5122291	08-11-90 18-12-90 16-06-92
DE-A-3914850	08-11-90	EP-A, B 0396076 JP-A- 2304299 US-A- 5122291	07-11-90 18-12-90 16-06-92